Palmer collection

A. W. Palmer

SEPARAT-ABDRUCK

AUS DEN

ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE.

UNTER MITWIRKUNG

DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT IN BERLIN

UND INSBESONDERE DES HERRN

H. HELMHOLTZ

HERAUSGEGEBEN VON

G. WIEDEMANN.

E. Dorn. Über die absoluten Größen des Gasmolecüls

LEIPZIG,

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Verlag von **Joh. Ambr. Barth** in Leipzig.

Clausius, R. **Die Potentialfunction und das Potential.** Ein Beitrag zur mathematischen Physik. 3. Aufl. 178 Seiten. gr. 8°. 1877. 4 M.

Drechsel, Edm. **Leitfaden in das Studium der chemischen Reactionen.** kl. 8°. 94 Seiten. 1874. 1 M. 50 Pf.

Hüfner, G. **Quantitative Spectralanalyse und ein neues Spectrophotometer.** 8°. 26 S. mit 1 Tafel. 1878. (Sep.-Abdr.) 1 M.

Lohrmann, W. G. **Karte des Mondes.** 25 Bl. in Kupferstich, 2 Erläuterungstafeln und Portrait des Verfassers. Nebst erläuterndem Text von Jul. Schmidt, Director d. Sternwarte zu Athen. gr. 4°. 1878. 50 M.

Melde, Fr. Die Lehre von den Schwingungscurven. gr. 8. Mit Atlas von 11 Tafeln in gr. 4°. 1863. 8 M.

Opelt, F. W. Allg. Theorie der Musik auf den Rhythmus der Klangwellenpulse gegründet. 4°. Mit 3 Tafeln. 1852. 4 M.

Opelt, O. M. **Der Mond**, populäre Darstellung der Verhältnisse und Erscheinungen, welche von diesem Weltkörper bekannt sind. Nebst einer Mondkarte von 40 Centim. Durchmesser, bietend eine Vollansicht des Mondes nebst 1 Skelettkarte mit d. Namen u. Höhen. 1878. 6 M.

Poggendorff, J. C. **Biographisch-literarisches Handwörterbuch** zur Geschichte der exacten Wissenschaften, enthaltend Nachweisungen über Lebensverhältnisse und Leistungen von Mathematikern und Astronomen, Physikern, Chemikern, Mineralogen, Geologen u. s. w. aller Völker u. Zeiten. 2 Bde. Lexiconformat. 1863. 40 M.

Supplementband in Vorbereitung.

STORAGE

P13438

Separat-Abdruck aus den
„Annalen der Physik und Chemie“,
1881. Neue Folge. Bd. XIII.

XVI. *Ueber die absolute Grösse der Gasmolecüle; von E. Dorn in Breslau.*

Bezeichnet für ein Gas σ den Durchmesser der Molecularsphäre (gleich der kürzesten Entfernung, bis zu der sich die Centra zweier Molecüle nähern können), $\mathfrak{v}$ denjenigen Bruchtheil der Volumeneinheit, welcher von den Molecularsphären der darin enthaltenen Gasmolecüle eingenommen wird, endlich L die moleculare Weglänge, so liefert die kinetische Gastheorie die Formel[1]):

$$\sigma = 6\sqrt{2}\,\mathfrak{v}\,L. \tag{1}$$

Da sich die moleculare Weglänge aus dem Reibungscoëfficienten mit hinreichender Sicherheit berechnen lässt, so wird man σ finden können, wenn die Ermittelung von $\mathfrak{v}$ gelingt.

Eine obere Grenze dieser Grösse gewinnt Hr. Loschmidt für coërcible Gase in dem „Verdichtungscoëfficienten“, womit er den Quotienten der Dichtigkeiten im flüssigen und gasförmigen Zustande bezeichnet, während Hr. van der Waals einen der Wirklichkeit wahrscheinlich näher kommenden Werth aus den Abweichungen vom Boyle-Charles'schen Gesetze herleitet.

Im Folgenden will ich einen dritten Versuch durchführen, der auf einer Benutzung der Dielectricitätsconstante der Gase beruht.

Bekanntlich hat zuerst Mossotti die Eigenschaften der Dielectrica aus der Annahme erklärt, dass dieselben aus einer nichtleitenden Materie bestehen, in welche kleine leitende Körperchen eingebettet sind.

Setzt man voraus, dass diese Körperchen vollkommene Leiter von kugelförmiger Gestalt sind, und bezeichnet mit g den von ihnen erfüllten Bruchtheil des ganzen Volumens des Dielectricums, so erhält man für die Dielectricitätsconstante K den Werth[2]):

1) O. E. Meyer. Kinetische Theorie der Gase. p. 224. S. daselbst auch die einschlägige Literatur.

2) S. u. a. Clausius, Mech. Wärmetheorie. 2. Aufl. 2. p. 94.

(2a) $$K = \frac{1 + 2g}{1 - g},$$

woraus umgekehrt folgt:

(2b) $$g = \frac{K-1}{K+2}.$$

Stellt man sich zunächst ganz auf den Boden der Mossotti'schen Theorie, so ist klar, dass bei einem Gase die leitenden Körperchen nur die Molecüle desselben sein können. Die Annahme, dass dieselben Kugeln seien, wird kaum Bedenken erregen, da dieselbe ja bei allen Rechnungen der kinetischen Gastheorie gemacht wird, hingegen ist das Verhältniss der Grössen $\mathfrak{v}$ und g noch näher zu erörtern.

Die electrische Vertheilung, welche nach der Mossotti'schen Theorie der Grund der dielectrischen Erscheinungen ist, kann ihren Sitz entweder auf dem Molecül selbst oder auf der dasselbe möglichenfalls umgebenden Aetherhülle haben, und andererseits können die Stösse der Molecüle gegeneinander so stattfinden, dass dabei entweder sie selbst oder ihre Aetherhüllen sich wirklich berühren, oder dass endlich ein directer Contact gar nicht eintritt. Sieht man von dem unwahrscheinlichen Falle ab, dass die Gebiete der electrischen Vorgänge in zwei Molecülen ineinander eindringen — was beiläufig nur für Aetherhüllen möglich wäre — so wird $g \leqq \mathfrak{v}$ sein. Sollte etwa die Leitungsfähigkeit der Gasmolecüle keine vollkommene sein, so würde die Dielectricitätsconstante hierdurch herabgesetzt werden, und der aus (2b) gefolgerte Werth von g zu klein ausfallen, sodass dieser jedenfalls höchstens $= \mathfrak{v}$ werden kann.

Jede andere Hypothese über die Natur der Dielectrica muss zu demselben Resultate führen, da man ein Gas als Gemisch zweier Dielectrica auffassen kann, nämlich des Vacuums, für welches $K = 1$, und der Molecüle, für welche K einen grösseren Werth besitzt. Das Maximum des letzteren ist ∞ und tritt für vollkommen leitende Molecüle ein, sodass man dann wieder auf die Mossotti'sche Theorie zurückkommt; im Falle einer zwischen 1 und ∞ liegenden Dielectricitätsconstante der Molecüle erhält man augenscheinlich aus (2b) einen zu kleinen Werth von g.

Jedenfals wird man also wenigstens eine untere Grenze für den Durchmesser der Molecularsphäre gewinnen, wenn man in (1) statt $\mathfrak{v}$ das aus (2b) berechnete g einführt.

Das Resultat dieser Operation enthält die etwas weiter unten folgende Tabelle.

Die moleculare Weglänge einer Reihe von Gasen gibt Hr. O. E. Meyer[1]) für einen Druck von 760 mm und eine Temperatur von 20° C. Ich habe diese Werthe auf 0° reducirt mit Benutzung der Formel[2]):

$$L_\vartheta = L_0 (1 + \alpha\vartheta)^2 ,$$

$$(\alpha = 0{,}003\,665, \qquad \vartheta \text{ Temperatur}),$$

indem ich für die nicht (oder schwer) condensirbaren Gase (H, CO, CH_4) $q = \frac{1}{4}$, für die leicht condensirbaren (CO_2, N_2O, C_2H_4, SO_2) $q = \frac{1}{2}$ setzte.

Die Werthe der Dielectricitätsconstante entnehme ich einer Arbeit von Hrn. Boltzmann[3]), wo dieselben schon für 760 mm und 0° gegeben sind. Ich halte diese für sicherer, als die von Ayrton und Perry gefundenen[4]), und benutze von letzteren nur die Zahl für schweflige Säure, über welche Hr. Boltzmann keine Beobachtungen mittheilt.

Gas	Formel	$10^4 L$ mm	K	$10^4 g(\mathfrak{v})$	$10^7 \sigma$ mm	$10^7 \sigma$ v. d. W.	$10^7 \sigma$ O.E.M.	$10^9 \sigma \sqrt{L}$
Atm. Luft	—	0,950	1,000 590	1,97	1,6	3,0	—	1,55
Kohlensäure	CO_2	0,656	1,000 946	3,15	1,8	1,8	11,4	1,42
Wasserstoff	H_2	1,822	1,000 264	0,88	1,4	1,4	—	1,84
Kohlenoxyd	CO	0,968	1,000 690	2,30	1,9	—	—	1,86
Stickoxydul	N_2O	0,657	1,000 994	3,31	1,8	—	11,8	1,50
Oelbild. Gas	C_2H_4	0,562	1,001 312	4,37	2,1	—	—	1,56
Sumpfgas	CH_4	0,833	1,000 984	3,28	2,3	—	—	2,12
Schweflige S.	SO_2	0,468	1,00521	17,26	6,9	—	8,0	4,69

1) l. c. p. 142.

2) l. c. p. 160.

3) Boltzmann, Pogg. Ann. **155.** p. 421. 1875.

4) Siehe Gordon, Four lectures on electric induction. p. 99. 1879. Natürlich muss hier der auf Luft bezogene Werth erst auf das Vacuum reducirt werden.

Der Vergleichung wegen sind in der siebenten und achten Columne die von Hrn. van der Waals nach seiner eigenen [1]) und die von Hrn. O. E. Meyer nach der Loschmidt'schen Methode [2]) berechneten Werthe des Durchmessers der Molecularsphäre beigefügt.

Wie zu erwarten, sind die Zahlen der achten Columne erheblich grösser als die von mir berechneten, die der siebenten zeigen aber eine auffallende Uebereinstimmung.

Da die van der Waals'sche Berechnungsweise auf den wirklichen Durchmesser der Molecularsphäre führt, so liegt mit Rücksicht auf die oben gemachten Auseinandersetzungen der Schluss nahe, dass die Electricitätsvertheilung auf der Oberfläche der Molecularsphäre stattfindet, die Molecüle also bis zum Contact — entweder ihrer selbst oder der Aetherhüllen — sich bewegen. Eine weitere Verfolgung dieses Gedankens könnte vielleicht zu einer Theorie der Zerstreuung der Electricität geladener Körper in gaserfüllten Räumen führen, denn wenn die Gasmolecüle sich bei ihrer Bewegung untereinander berühren, werden sie es auch mit angrenzenden festen Körpern thun, sie werden sich laden, die Electricität anderen Molecülen mittheilen u. s. f.

Die gefundenen Werthe von σ lassen noch eine Prüfung zu. Haben σ und L die frühere Bedeutung, und bezeichnet λ die Seite des „Elementarwürfels", d. h. eines Würfels von solcher Grösse, dass sich in ihm durchschnittlich ein Molecül befindet, so ist [3]):

$$L = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\lambda^3}{\pi \sigma^2}. \tag{3}$$

Da nun weiter mit Rücksicht auf das Avogadro'sche Gesetz λ für die verschiedenen Gase bei gleichem Druck und gleicher Temperatur denselben Werth besitzt, so muss auch $\sigma \sqrt{L}$ für verschiedene Gase constant sein.

Sieht man von dem unsicheren Werthe für schweflige Säure ab, so zeigen die Zahlen der letzten Columne des Täfelchens keine grössere Abweichung, als man im Hinblick

1) l. c. p. 231.
2) l. c. p. 226.
3) l. c. p. 118.

auf die der Rechnung zu Grunde liegende unzutreffende Voraussetzung einer kugelförmigen Gestalt der Molecüle erwarten darf.

Es mag hervorgehoben werden, dass die kleinsten Werthe von $\sigma\sqrt{L}$ für diejenigen Gase eintreten, in deren Molecülen die Atome wahrscheinlich in einer Ebene (CO_2, N_2O) oder einem abgeplatteten Sphäroïd (C_2H_4) angeordnet sind. Es folgen die Gase mit linearer Gruppirung (Luft, H_2, CO), und das Maximum zeigt Sumpfgas (CH_4), dessen Molecüle der Kugelform am nächsten kommen.[1])

Nachtrag. Hr. Stefan bemerkt[2]), dass die Reihenfolge der Brechungscoëfficienten n die umgekehrte der Weglängen ist, und dass für eine Anzahl von Gasen $(n-1)\,L$ nahe denselben Werth besitzt, wobei freilich ein Ansteigen mit wachsendem n nicht zu verkennen ist. Da die von Hrn. Boltzmann bestimmten Dielectricitätsconstanten der von der Maxwell'schen Lichttheorie verlangten Gleichung $\sqrt{K} = n$ genügen[1]), so ist obige Bemerkung leicht mit meiner Rechnung in Beziehung zu setzen. Wenn nämlich $n - 1 = \varepsilon$ gesetzt wird, so folgt wegen der Kleinheit dieser Grösse $K = 1 + 2\varepsilon$, $g = \frac{2}{3}\varepsilon$, sodass also nach (1) die Gleichung $(n-1)\,L = \text{const.}$ mit der unzulässigen Forderung der Gleichheit von σ für alle Gase gleichbedeutend wäre; immer vorausgesetzt, dass $\mathfrak{v} = g$, was ja durch Vergleichung mit den Resultaten von Hrn. van der Waals wahrscheinlich gemacht wird.

Die mit grösserer Annäherung erfüllte Relation: $(n-1)\,L^{3/2} = \text{const.}$ kommt bis auf einen Factor überein mit der oben geprüften Folgerung aus (3), nämlich $\sigma\sqrt{L} = \text{const.}$

Breslau, den 29. März 1881.

---

1) l. c. p. 213 ff.

2) Stefan, Wien. Ber. **63.** II. Abth. p. 19. 1871.

Verlag von **Joh. Ambr. Barth** in Leipzig.

Poggendorff, J. C. **Lebenslinien** zur Geschichte der exacten Wissenschaften. gr. 4°. (1853.) 14 S. mit 3 lithograph. Tafeln in Fol. (Ladenpreis 4 M.) 2 M.

Poggendorff, J. C. Geschichte d. Physik. Vorlesungen gehalten an der Universität zu Berlin. 937 Seiten. 8° mit 40 Fig. 1879. 16 M. 80 Pf.

Rau, Albr. **Die Lehre von der chemischen Valenz und ihr Verhältniss zur electrochemischen Theorie**, eine historisch-kritische Studie. 8°. 1879. 60 Pf.
(Sep.-Abdr. a. d. Journal f. prakt. Chemie.)

Rühlmann, R. **Die barometrischen Höhenmessungen** und ihre Bedeutung für die Physik der Atmosphäre. Mit Holzschn. und 6 Tafeln. gr. 8°. 1870. 4 M.

Schmidt, J. F. L. (Director der Sternwarte zu Athen.) **Der Mond.** Ueberblick über den gegenwärtigen Umfang u. Standpunkt unserer Kenntnisse von der Oberflächengestaltung und Physik dieses Weltkörpers. gr. 8°. Mit Holzschn. und 2 farbigen Tafeln. 1856. 4 M. 50 Pf.

Schmidt, J. F. L. Ueber Rillen auf dem Monde. Mit 3 Tafeln. gr. 4°. 1866. 3 M. 60 Pf.

Weber, H. **Ueber die Bestimmung des galvanischen Widerstandes der Metalldrähte** aus ihrer Erwärmung durch der galvanischen Strom nach absolutem Maasse. gr. 4°. 1863. (Dissert.) 1 M. 20 Pf.

3 0112 106067843

Verlag von **Joh. Ambr. Barth** in Leipzig.

Annalen der Physik und Chemie.

Neue Folge.

Unter Mitwirkung
der physikalischen Gesellschaft zu Berlin, insbesondere des Herrn Prof. Helmholtz,
herausgegeben von

Prof. **G. Wiedemann.**

Preis per Jahrgang von 3 Bänden oder 12 Heften in 8. mit Tafeln 31 M.

Von Gilbert im Jahre 1799 begonnen und von Poggendorff während 52 Jahren (von 1825—1876) ununterbrochen fortgeführt. —

Ganz complete Reihenfolgen einschliesslich des den „Annalen“ vorausgegangenen „Gren's Journal und Neues Journal für Physik 1790—98“ halte ich stets vorräthig und erlasse solche sowie nach Maassgabe der Vorräthe auch einzelne Reihen, Jahrgänge, Bände und Hefte zu den thunlichst günstigen Bedingungen.

☞ Zur Ergänzung meiner Vorräthe suche ich einzelne Jahrgänge, Bände und Hefte zurückzukaufen oder einzutauschen und erbitte desfallsige Anträge.

Beiblätter

zu den

Annalen der Physik und Chemie.

(Seit 1877 erscheinend.)

Jährlich 12 Hefte. 16 M.

Die Beiblätter sind bestimmt eine Uebersicht der gesammten neuerscheinenden physikalischen Literatur des Aus- und Inlandes zu bieten und enthalten:

Auszüge und Notizen, auch vollständige Uebersetzungen aus ausländischen Journalen, Dissertationen u. Berichten gelehrter Gesellschaften u. s. w.

Monatliche Zusammenstellung der neuen physikalische Literatur u. s. w.

Journal für praktische Chemie.

Neue Folge, red. von Prof. Dr. **H. Kolbe** u. **E. v. Meyer.**

Jährlich 2 Bände oder 22 Hefte 22 M. — Ein Band 12 M. — Ein Heft 1 M. 50 Pf.

Diese Zeitschrift ist bestimmt, ein

Archiv der Chemie in ihrem ganzen Umfang

zu bilden und werden die der Redaction zugehenden und als geeignet befundenen Originalarbeiten stets sofort dem Druck übergeben.

Complete Reihenfolgen dieser seit 1834 erscheinenden Zeitschrift mit oder ohne des ihr vorausgegangenen

„Journal für technische und öconomische Chemie“,

(1828—33) werden stets vorräthig gehalten und zu möglichst günstigen Bedingungen abgegeben, ebenso einzelne Jahrgänge und Bände nach Massgabe der Vorräthe.

Einzelne Jahrgänge, besonders der Neuen Folge (seit 1870) suche ich zur Ergänzung meiner Vorräthe zurückzukaufen oder einzutauschen und erbitte mir vorkommenden Falles gefällige Anträge.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.